

# プロピレングリコール修飾シランを用いたシリケート蛍光体の探索および高輝度蛍光体の合成に関する研究

著者	小向 哲史
号	63
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5549号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00127677">http://hdl.handle.net/10097/00127677</a>

氏 名	こむかい てつふみ 小 向 哲 史
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成30年9月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）化学工学 専攻
学 位 論 文 題 目	プロピレングリコール修飾シランを用いたシリケート蛍光体の探索 および高輝度蛍光体の合成に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 垣花 真人
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 垣花 真人 東北大学教授 阿尻 雅文 東北大学教授 殷 澍 (多元物質科学研究所)

## 論 文 内 容 要 旨

本論文は、白色 LED 照明における重要な構成要素である蛍光体に関するものである。水に安定分散可能なプロピレングリコール修飾シラン（Propylene Glycol Modified Silane : PGMS）を用いた水溶液合成法により白色 LED 用シリケート蛍光体を探索し、その発光メカニズムを考察するとともに、高輝度蛍光体の合成手法を確立することを目指したものであり、これらの取り組みにより、最終的には白色 LED 用蛍光体の研究開発進展と、白色 LED 照明のさらなる性能向上に寄与することを目的としている。

第1章「序論」では、照明用電力削減の重要性和従来光源（蛍光灯、白熱電球など）から白色 LED 照明へ置き換えることによる省電力化への期待について述べ、白色 LED 照明を広げるためにはより自然光に近い白色を実現する必要があること、そのためにはキーマテリアルである白色 LED 用蛍光体開発が重要であることを述べた。そして、蛍光体の研究開発を進展させるための蛍光体の「作りかた」と「探しかた」の技術開発が不足している現状を述べた。これらの課題に対する解決手段として、本研究では PGMS を用いた水溶液合成法および鉱物データベースを元にした材料探索を用いること、これらの取り組みにより、最終的には白色 LED 用蛍光体の研究開発進展と、白色 LED 照明のさらなる性能向上に寄与することを研究目的とすることを述べた。

第2章「プロピレングリコール修飾シランを用いた新規シリケート蛍光体探索」では、命題を「近紫外もしくは青色光で励起され可視光領域で発光する  $\text{Eu}^{2+}$  賦活蛍光体母体の探索」と定め、国際鉱物学連合（International Mineralogical Association、IMA）、アメリカ鉱物学会（Mineralogical Society of America、MSA）などの鉱物データベースからシリケート鉱物を抽出し、各鉱物について  $\text{Eu}^{2+}$  置換サイトの有無、毒性・放射性元素や発光特性に悪影響する遷移金属元素の含有などを考慮して詳細なスクリーニングを行ない、最終的に 160 種類のシ

リケート鉱物を選定した。鉱物

組成に対して価数やイオン半径を考慮して人工的な元素置換を行ない、組成を単純化して基準組成とし、構成元素によりグルーピングして合成ライブラリーを作成した。Table

Table 1 Synthesis Library for (Ca,Mg,Sr,Ba)-silicates.

Library	No.	Mineral name	Original Composition of mineral	Standard(Artificial) Composition
⑤ (Ca,Mg,Sr,Ba)-silicates	473	Majorite	$\text{Mg}_3(\text{Fe,Al,Si})_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Mg}_3(\text{Mg,Si})_2(\text{SiO}_4)_3$
	504	Serendibite	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al,B})_6\text{O}_{20}$	$\text{CaMg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$
	465	Liebauite	$\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$	$\text{Ca}_3\text{Mg}_5\text{Si}_9\text{O}_{26}$
	438	Cuprorivaite	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	$\text{CaMgSi}_4\text{O}_{10}$
	495	Pellyite	$\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$	$\text{Ba}_2\text{CaMg}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$
	450	Gillespite	$\text{BaFe}^{2+}\text{Si}_4\text{O}_{10}$	$\text{BaMgSi}_4\text{O}_{10}$
	432	Bredigite	$\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$	$\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$
	448	Ganomalite	$\text{Pb}_9\text{Ca}_5\text{Mn}^{2+}\text{Si}_9\text{O}_{33}$	$\text{Sr}_9\text{Ca}_5\text{MgSi}_9\text{O}_{33}$

1 に合成ライブラリーの一例を示す。Table 1 の合成ライブラリーにおいては、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ はイオン半径の近い  $\text{Mg}^{2+}$ で、 $\text{Pb}^{2+}$ は  $\text{Sr}^{2+}$ で人工的に置換して基準組成とした。

基準組成に対してアルカリ土類金属元素 ( $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Sr} \leftrightarrow \text{Ba}$ ) の置換も考慮した合計 392 組成について、PGMS を用いた溶液並列合成で前駆体を作製した。これを仮焼および還元焼成することでシリケート粉末とし、UV ランプ照射による発光の目視確認、XRD による相の同定、発光スペクトル測定を行った。探索で発光が確認された有望な組成をさらに詳細に調査することで  $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (黄)、 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  (青緑)、 $\text{Na}_3\text{ScSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  (緑)、 $\text{NaScSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  (黄)、 $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  (青)、 $\text{Na-Ca-Al-Si-O}:\text{Eu}^{2+}$  (紫)、 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (橙赤)

を見出した。これらの中で  $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ は 480nm に発光ピークを持つ青緑蛍光体、 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ は 605nm に発光ピーク波長を持つ橙赤色蛍光体で、いずれも可視光で励起可能であり、青色 LED/YAG 蛍光体方式の白色スペクトルにおけるスペクトル欠損を埋める高演色性白色 LED 用の蛍光体として有用と考えられた (Fig. 1)。

第 3 章「新規蛍光体の発光特性改善および発光メカニズムの解析」では、見出された  $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ と

$\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ について、組成および合成条件を

最適化して実使用可能なレベルまで量子効率を向上するとともに、各種解析により発光メカニズムを考察した。 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ については還元焼成後に高温大気アニールすることで発光効率が著しく増加する現象を見出した (Fig. 2)。蛍光体は通常、還元焼成によって  $\text{Eu}^{3+}$ を  $\text{Eu}^{2+}$ として母体へドーピングして得られ、高温大気アニール

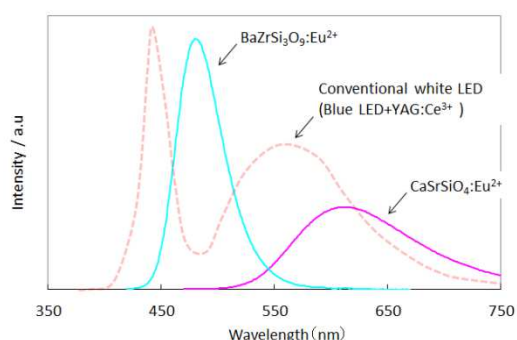


Figure 1. Emission spectra of  $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  compared to the spectra of conventional white LED.

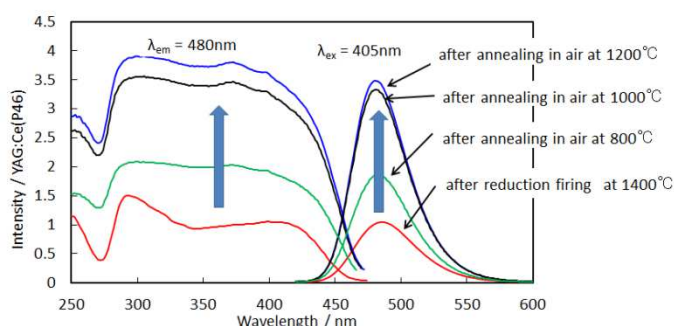


Figure 2. Emission and excitation spectra of the  $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  samples before and after annealing in air.

すると、 $\text{Eu}^{2+}$ は $\text{Eu}^{3+}$ へと酸化されて発光が失われる。そのため、 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ で見出した現象は非常に珍しいものであった。この現象について大気アニール前後での自己吸収変化、Eu 価数変化、母体の結晶構造と  $\text{Eu}^{2+}$ 置換サイトの安定性から考察し、①高温大気アニールにより還元焼成で生じた酸素欠陥が減少して自己吸収が減じたこと、②  $\text{Eu}^{2+}$ 置換サイトの酸化に対する安定性が高いために高温大気アニール後も母体中に最適量（4mol%）の  $\text{Eu}^{2+}$ が残留していること、によるものと結論付けた。 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ については、 $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Sr}_{1-x/2}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.1-0.9$ )を合成し、Eu を高濃度化することで顕著に濃度消光することなく発光がレッドシフトする現象を見出し、 $\text{Eu}^{2+}$ で賦活した酸化物蛍光体としては極めて珍しい639nmを発光ピークとする橙赤色発光を得た (Fig. 3)。

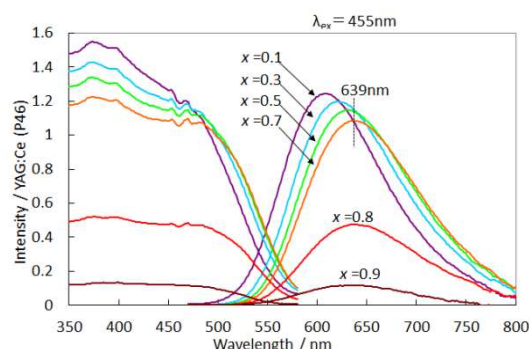


Figure 3. Emission and excitation spectra of  $\text{Ca}_{1-x/2}\text{Sr}_{1-x/2}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$  ( $x=0.1-0.9$ ).

橙赤色発光の起源を調査するために、得られた蛍光体の結晶構造解析を行って、 $\text{Eu}^{2+}$ がイオン半径の近い Sr サイトだけでなく、Ca サイトも占有していることを明らかにし、 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の長波長発光は狭い Ca サイトを置換することで強い結晶場に置かれた  $\text{Eu}^{2+}$ からの発光として解釈できることを示した。

第4章「PGMS を用いた既存シリケート蛍光体の高輝度化」では PGMS を用いた合成法およびフラックス還元焼成条件を詳細に検討することにより、既存シリケート蛍光体 ( $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  (黄橙)、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (緑)) の高輝度化を試みた。PGMS がアルカリ溶液中で迅速に加水分解してゲル化することに着目し、 $\text{SrCO}_3$  粉末および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末をスラリー化したのちに PGMS を添加して攪拌することでペースト状の白色ゲルとし、これを仮焼および還元焼成することで、市販品よりも主相純度が高く量子効率が高い  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体を得た。合成過程として、水中で塩基性を示す  $\text{SrCO}_3$  粒子表面近傍から PGMS の加水分解と縮重合が進行し、 $\text{SrCO}_3$  や  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末を巻き込んだゲルが形成され、微細粉末原料が均一分散した状態が維持されながら焼成が進むことで、構成元素が均一に分布した蛍光体を得られたと考えられた (Fig. 4)。本手法は、

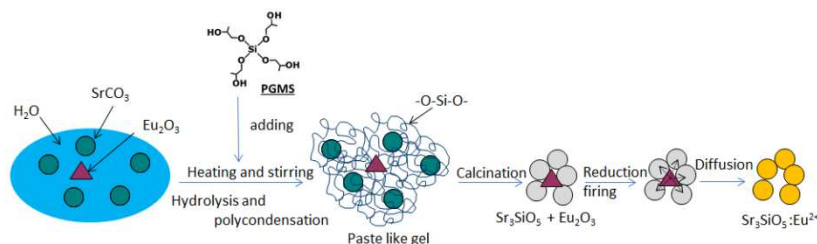


Figure 4. Schematic synthesis diagram of the slurry method.

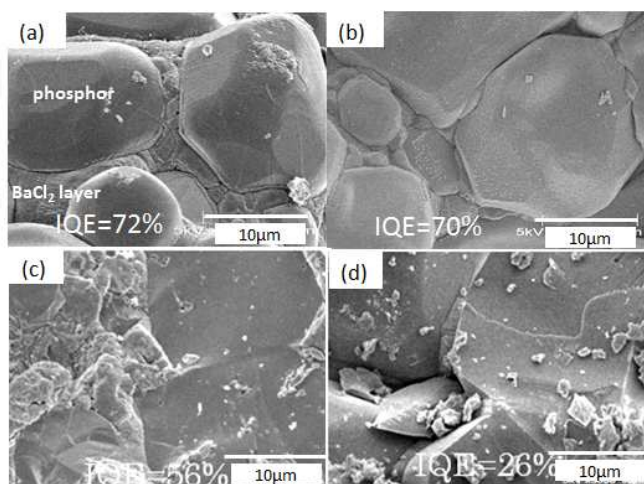
PGMS を用いた合成法としてこれまでに検討されてきた錯体重合法などとは異なり、クエン酸を使用しないため、クエン酸熱分解に関わる熱エネルギーや燃焼・除害設備も不要となり、投入原料に対する収率も高く、工業的に優れた合成法であった。この新たな合成法を  $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  蛍光体の合成にも適用し、さらに、 $\text{BaCl}_2$  などの塩化物フラックス剤を用いた還元焼成の諸条件が発光特性に与える影響を詳細に調査した。種々の条件で還元焼成を行って XRD パターンおよび発光変化を調査し、フラックス剤の溶解とともに  $\text{Eu}^{3+}$  から  $\text{Eu}^{2+}$  への還元ドーブと

結晶成長による焼結収縮が急激に進行するため、高輝度蛍光体を得るためには、この温度域におけるガス通気性（試料内部における還元ガスとの接触および還元で生成する  $O_2$  ガスの試料内部からの脱離）を十分に確保して  $Eu^{2+}$  の還元ドープを完了させることが重要なことを明らかにした。また、最終に得られる蛍光体の内部量子効率 (IQE) と粒子形状には  $Eu^{2+}$  の還元ドープ状態に加えて、 $BaCl_2$  のフラックス効果 ( $BaCl_2$  層が蛍光体粒子表面を覆うこと) が大きく影響し、この現象には還元雰囲気中の微量酸素が顕著に影響することを明らかにした (Fig.5)。これらの知見をもとに、フラックス

還元焼成条件と炉内酸素濃度を適切に制御し、市販品よりも量子効率の高い  $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$  蛍光体がパイロットスケール (kg バッチ) で得られることを実証した。

第5章では本研究により得られた成果を総括した。

第6章では今後の展望を述べた。将来的に自然光に近い連続スペクトルを持つ白色 LED が広く求められる可能性があり、普及型白色 LED のスペクトルギャップを埋める蛍光体として、 $BaZrSi_3O_9:Eu^{2+}$  と  $CaSrSiO_4:Eu^{2+}$  が広く応用されることが期待される。より輝度の高い白色光源として青色 LD 励起方式による白色 LD が検討されており、このような用途においては蛍光体の輝度飽和のしにくさが重要視され、 $Eu^{2+}$  を高濃度で含む  $CaSrSiO_4:Eu^{2+}$  は白色 LD 用蛍光体としても応用が期待される。さらに、本研究による PGMS を用いた合成法と材料探索の思想は、他の分野のシリケート材料へ応用することも期待される。最近の計算科学の著しい進歩により、ハイスループットでの材料特性予測が可能となっており、本研究の探索思想、合成手法を計算科学による特性予測と組み合わせることで、物質探索や既知物質の高機能化をさらに効率的に行うことが期待される。



**Figure 5.** The observation of  $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$  sintering body fired under different oxygen concentration.

((a)  $O_2 < 10$  ppm, IQE 72%, (b)  $O_2 = 500$  ppm, IQE 70%, (c)  $O_2 = 1000$  ppm, IQE 56%, (d)  $O_2 = 4000$  ppm, IQE 26%)



# 論文審査結果の要旨

本論文は、省エネルギー型白色照明の重要な構成要素である蛍光体に関するものであり、水に安定分散可能なプロピレングリコール修飾シラン (Propylene Glycol Modified Silane : PGMS) を用いてシリケート蛍光体を探索し、その発光メカニズムを考察するとともに、高輝度蛍光体の合成手法を確立することを目的とするものである。

第1章では、研究の背景、目的、論文の構成を述べている。

第2章では、新規シリケート蛍光体探索について述べている。新規蛍光体の研究は、一般的に、特定の結晶構造に着目して周辺組成を探索することにより行われており、広範囲を効率的かつ系統的に探索した例はない。本研究では、天然鉱物データベースから 160 種類のシリコン含有鉱物を抽出し、並列合成を用いて系統的かつ効率的な材料探索を行ない 7 種類の新規蛍光体を見出している。それらの中でも青緑蛍光体  $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  と橙赤色蛍光体  $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  は、省エネルギー型白色照明の性能向上に有用なものである。

第3章では、新規蛍光体を最適化するとともに、各種解析を元に発光メカニズムを考察している。これまで酸化物を母体として可視光励起で高効率発光する青緑蛍光体、橙赤色蛍光体は知られていなかった。本研究では、 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  を還元焼成後に高温大気アニールすることにより可視光励起で強発光させることに成功しており、その発光特性の向上が、高温大気アニールにより自己吸収が減少するとともに最適量の  $\text{Eu}^{2+}$  が残留することによるものであることを突き止めている。 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  では Eu を高濃度化することで、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活酸化物蛍光体では極めて珍しい 639nm をピークとする橙赤色発光を得ている。結晶構造解析により、 $\text{Eu}^{2+}$  がイオン半径の近い Sr サイトだけでなく、狭い Ca サイトも占有していることを突き止め、 $\text{CaSrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  の長波長発光を、Ca サイトを置換して強い結晶場に置かれた  $\text{Eu}^{2+}$  からの発光として説明している。

第4章では、PGMS のゲル化性能を活かした新たな合成法について述べている。PGMS を用いた溶液合成による優位性はいくつかの組成の蛍光体で確認されているが、シリコン比率の低い蛍光体組成では確認されていなかった。また、クエン酸を多量に用いる手法は工業的な面でも課題があった。本研究では、黄色蛍光体  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  を、クエン酸を用いずに、粉末原料スラリーと PGMS を混合してゲル化させる方法で合成し、従来よりも量子効率の高い蛍光体を得ることに成功している。この合成法を緑色蛍光体  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  にも応用し、さらにフラックス還元焼成の各種条件が発光特性に与える影響を明らかにし、パイロットスケールの還元焼成で従来よりも高い量子効率を持つ  $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  を得ることに成功している。

第5章では、本研究成果を総括している。

第6章では、今後の展望について述べている。

以上より、本論文は、系統的かつ効率的な材料探索により有用な新規蛍光体を見出すとともに発光メカニズムを明らかにし、さらに、高輝度蛍光体を得るための新たな合成法の確立にも成功しており、蛍光体の研究開発進展と省エネルギー型白色照明のさらなる性能向上への貢献は高く評価できる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。